

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP04/10377



REC'D 27 OCT 2004

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

<b>Aktenzeichen:</b>	103 44 659.1
<b>Anmeldetag:</b>	25. September 2003
<b>Anmelder/Inhaber:</b>	Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE
<b>Bezeichnung:</b>	Polymerisationskatalysatoren, Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, Organoübergangsmetallverbindungen und Liganden
<b>IPC:</b>	C 07 F 15/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Juni 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

# Polymerisationskatalysatoren, Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, Organoübergangsmetallverbindungen und Liganden

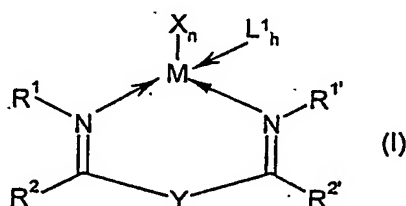
## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten von Olefinen erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Übergangsmetallverbindung und mindestens eines Cokatalysators, der in der Lage ist, die Übergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen, wobei die

10

Übergangsmetallverbindung durch eine Formel (I) charakterisiert ist,



15

worin

20

M ein Element der 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand ist, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können,

25

n 1, 2, 3 oder 4 ist,

L<sup>1</sup> ein organischer oder anorganischer Neutralligand ist,

30

h ist eine ganze Zahl von 0 bis 4,

R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

35

R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> gleich oder verschieden sein können und ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylrest oder C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S oder P sind,

40 und

Y für eine zweibindige Gruppe zwischen den beiden  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen steht, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Elemente umfassend die zweigliedrigen Brücken  $-N(R^3)-N(R^4)-$  und  $-O-N(R^5)-$  und die eingliedrigen Brücken  $-O-$ ,  
5  $-N(R^6)-$ ,  $-N(OR^7)-$  und  $-N(NR^8R^9)-$ ,  
worin  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen, wobei zwei benachbarte Reste auch für eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen können, die zusammen mit dem sie verbindenden Atom oder den sie  
10 verbindenden Atomen ein heterocyclisches Ringsystem bilden können.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung solcher Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyolefinen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen  
15 Katalysatorsysteme, die Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) selbst, die Verwendung von Diiminligandsystemen zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen, sowie die Herstellung von Übergangsmetallverbindungen und spezielle Diiminligandsysteme selbst.

20 Polymere und Copolymere von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Herstellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellverfahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Neben Ziegler-Natta-Katalysatoren sind verschiedenartige Single-Site-Katalysatoren von wachsender  
25 Bedeutung, wobei als Zentralatome neben Zr wie beispielsweise in Metallocenkatalysatoren (H.-H. Brintzinger et al., Angew. Chem. 1995, 107, 1255) auch Ni oder Pd (WO 96/23010) oder Fe und Co (z.B. WO 98/27124) genauer untersucht worden sind. Die Komplexe von Ni, Pd, Fe und Co werden auch als Komplexe „Später Übergangsmetalle“ bezeichnet.

30 Metallocenkatalysatoren haben für den großtechnischen Einsatz Nachteile. Die am häufigsten verwendeten Metallocene, das sind Zirkonocene und Hafnocene, sind hydrolyseempfindlich. Außerdem sind die meisten Metallocene empfindlich gegenüber einer Vielzahl von Katalysatorgiften wie beispielsweise Alkoholen, Ethern oder Kohlenmonoxid, was eine sorgfältige Reinigung der Monomeren bedingt.

35 Während Ni- oder Pd-Komplexe (WO 96/23010) die Bildung hochverzweigter, kommerziell wenig interessanter Polymere katalysieren, führt die Verwendung von Fe- oder Co-Komplexen zur Bildung von hochlinearem Polyethylen mit sehr geringen Anteilen an Comonomer.

Wie G.J.P. Britovsek et al. in Angew. Chem. 1999, 111, 448 und Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 428 zeigen, ist aufgrund der großen kommerziellen Bedeutung von Polyolefinen die Suche nach möglichst vielseitigen polymerisationsaktiven Komplexen auch weiterhin von Bedeutung. Dabei ist von Interesse, solche polymerisationsaktiven Komplexe zu finden, die ein verfahrenstechnisch besonders günstiges Eigenschaftsprofil aufweisen.

Daher bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, neue Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen auf Basis von Nichtmetallocenen zu finden, neue Komplexverbindungen bereitzustellen, die zur Polymerisation von Olefinen zu hochmolekularen Polymeren geeignet sind, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen bereitzustellen und ein wirtschaftliches Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Katalysatorsysteme gefunden.

In Formel I sind die Variablen wie folgt definiert:

M ein Element der 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist, beispielsweise Scandium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel oder Palladium, bevorzugt Eisen, Nickel oder Palladium, besonders bevorzugt Nickel oder Palladium, insbesondere Nickel.

Der Rest X kann gleich oder verschieden, insbesondere gleich sein und ist ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können. Bevorzugt steht X für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor oder Brom, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, eine Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Besonders bevorzugt ist X gleich Halogen.

n ist 1, 2, 3 oder 4, wobei n üblicherweise der Oxidationszahl von M entspricht. Bevorzugt ist n gleich 2 oder 3, insbesondere 2.

L<sup>1</sup> ist ein organischer oder anorganischer Neutralligand. Beispiele für solche Neutralliganden sind Phosphane wie beispielsweise Triphenylphosphin, Amine wie beispielsweise Triethylamin oder N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Ether wie beispielsweise Dialkylether, z.B. Diethylether, oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran, Wasser, Alkohole wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin, Kohlenmonoxid, sowie C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-

Arylnitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril. Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen.

h ist eine ganze Zahl von 0 bis 4

5

$R^1$  und  $R^{1'}$  können gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sein und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Beispiele für solche Reste sind cyclische, verzweigte oder unverzweigte  $C_1$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1$ - $C_8$ -Alkylreste,  $C_2$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_2$ - $C_8$ -Alkenylreste,  $C_6$ - $C_{22}$ , vorzugsweise  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können oder die Reste stehen für substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte, insbesondere aromatische heterocyclische Reste mit 2 bis 40, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus O, N, S oder P, insbesondere N, enthalten.

Besonders bevorzugt stehen  $R^1$  und  $R^{1'}$  für Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest, einen  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylrest, einen Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest oder  $R^1$  und  $R^{1'}$  stehen für einfach gebundene fünf- oder sechsgliedrige stickstoffhaltige Heteroaromaten, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

Beispiele für besonders bevorzugte Reste  $R^1$  und  $R^{1'}$  sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, 2-Phenylethyl, Phenyl, Pentafluorphenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-(isopropyl)phenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl, p-Trimethylsilylphenyl, N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl; wobei die zuletzt genannten stickstoffhaltigen Heterocyclen auch Substituenten wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Phenyl tragen können. Außerordentlich bevorzugt stehen  $R^1$  und  $R^{1'}$  für einen  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylrest oder einen Alkylarylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest oder  $R^1$  und  $R^{1'}$  stehen für einfach gebundene fünf- oder sechsgliedrige stickstoffhaltige Heteroaromaten, die substituiert oder unsubstituiert sein können. Ganz außerordentlich bevorzugt stehen  $R^1$  und  $R^{1'}$  für einen 2,6-di- $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituierten Phenylrest.

$R^2$  und  $R^2$  können gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sein und sind ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{40}$ -Arylrest oder ein  $C_2$ - $C_{40}$ -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S oder P, insbesondere N.

Bevorzugt sind  $R^2$  und  $R^2$  ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest wie beispielsweise Phenyl, Pentafluorphenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-(isopropyl)phenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl oder p-Trimethylsilylphenyl.

Y steht für eine zweibindige Gruppe zwischen den beiden  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Elemente umfassend die zweigliedrigen Brücken  
 10 -N( $R^3$ )-N( $R^4$ )- und -O-N( $R^5$ )- und die eingliedrigen Brücken -O-, -N( $R^6$ )-, -N( $OR^7$ )- und -N( $NR^8R^9$ )-, bevorzugt die zweigliedrige Brücken -N( $R^3$ )-N( $R^4$ )- und -O-N( $R^5$ )-, worin

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen, wobei zwei benachbarte Reste auch für eine  
 15 zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen können, die zusammen mit dem sie verbindenden Atom oder den sie verbindenden Atomen ein heterocyclisches Ringsystem bilden können.

Bevorzugte Beispiele für die Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  sind cyclische, verzweigte oder unverzweigte  $C_1$ - $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_8$ -Alkylreste,  $C_2$ - $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_2$ - $C_8$ -Alkenylreste,  
 20  $C_6$ - $C_{22}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können oder die Reste stehen für substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte, insbesondere aromatische heterocyclische Reste mit 2 bis 40, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt  
 25 aus der Gruppe der Elemente bestehend aus O, N, S oder P, insbesondere N, enthalten.

Falls zwei benachbarte Reste zusammen mit dem sie verbindenden Atom oder den sie verbindenden Atomen ein heterocyclisches Ringsystem bilden, so handelt es sich bevorzugt um ein 4 bis 8 gliedriges, insbesondere 5- oder 6-gliedriges Ringsystem, das gesättigt oder ungesättigt sein kann.

30 Die Reste  $R^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  können erfindungsgemäß auch funktionelle Gruppen enthalten, ohne die Polymerisationseigenschaften des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems zu verändern, solange diese funktionellen Gruppen unter den Polymerisationsbedingungen chemisch inert sind.

35 Weiterhin sind die Substituenten gemäß der vorliegenden Erfindung, soweit nicht weiter eingeschränkt, wie folgt definiert:

Der Begriff "organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise  $C_1$ - $C_{40}$ -Alkylreste,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylreste,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxyreste, gesättigte  
 40

C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-heterocyclische Reste, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylreste, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatische Reste, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylreste, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxyreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Trialkylsilylreste, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylreste, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynylreste, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylreste oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylreste.

- 5 Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

10

Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

- 15 Der Begriff „gesättigter heterocyclischer Rest“, wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome, CH-Gruppen und / oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Heteroatome vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, N und P ersetzt sind. Bevorzugte Beispiele für substituierte oder unsubstituierte gesättigte heterocyclische Reste sind
- 20 Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Piperidyl, Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Tetrahydrothiophenyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

- Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für substituierte und unsubstituierte Arylreste sind insbesondere Phenyl, Pentafluorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl,
- 30 9-Anthryl, 9-Phenanthryl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

- Der Begriff "heteroaromatischer Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind.
- 35 Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

40

Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem entsprechenden Rest des Moleküls verknüpft ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

5

Mit Fluoralkyl und Fluoraryl ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome des entsprechenden Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-tert-Butylphenyl und dergleichen.

10

Bevorzugt sind Katalysatorsysteme wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindung durch eine Formel (I) charakterisiert ist, worin

15

M

Ni oder Pd, insbesondere Ni ist,

X

Halogen ist, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Chlor oder Brom, insbesondere Brom,

20

n

2 ist,

h

0 ist,

25

$R^1$  und  $R^{1'}$

gleich sind und ein substituierter oder unsubstituierter  $C_6-C_{40}$ -Arylrest oder ein stickstoffhaltiger heteroaromatischer Rest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, bevorzugt ein substituierter oder unsubstituierter  $C_6-C_{40}$  Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, insbesondere ein mit zwei  $C_1-C_4$ -Alkylresten in den Positionen 2 und 6 substituierter Phenylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können, wobei bevorzugte Beispiele Phenyl, Pentafluorphenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-(isopropyl)phenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere 2,6-Dimethylphenyl und 2,6-Di-(isopropyl)phenyl sind,

30

35

und

40 die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.



Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Übergangsmetallverbindungen der Formel (I), die als Bestandteil der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme verwendet werden können, sind:

5

10

15

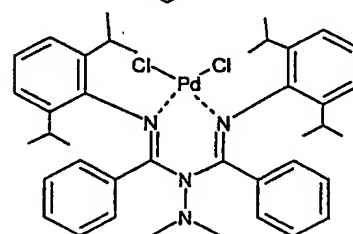
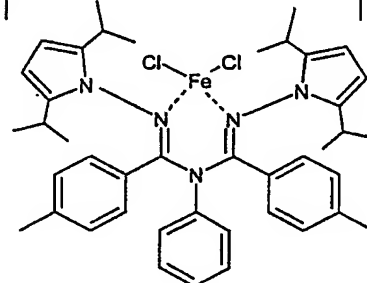
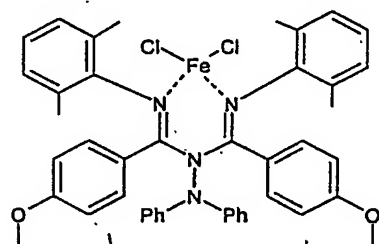
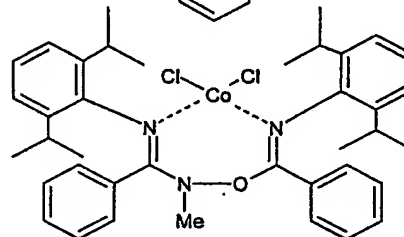
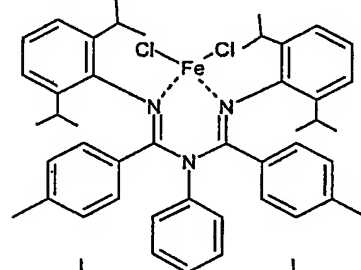
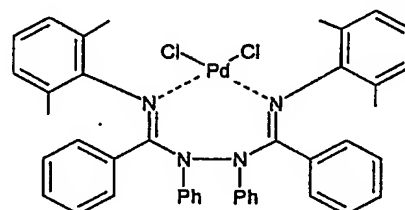
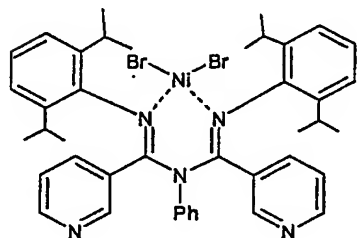
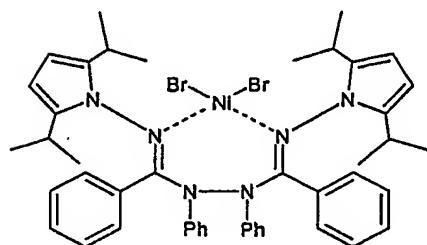
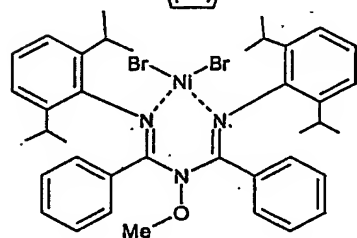
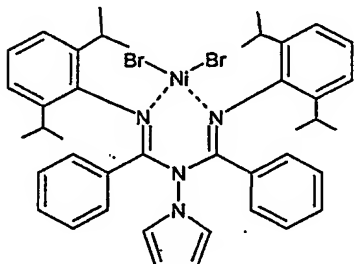
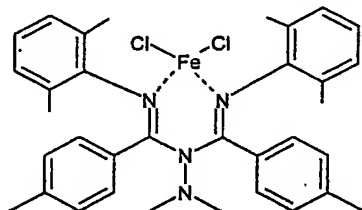
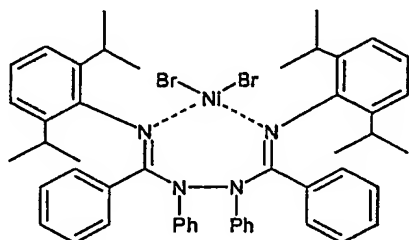
20

25

30

35

40

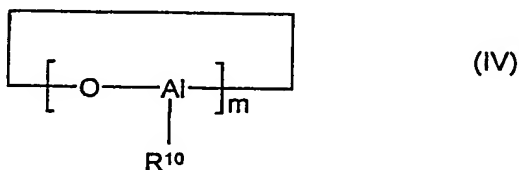
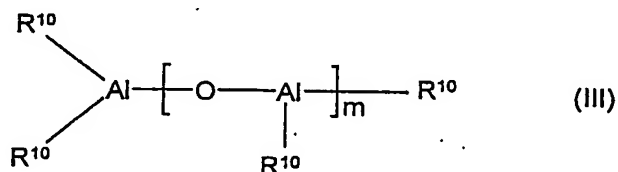


Die Synthese der Komplexe ist prinzipiell bekannt und kann wie in EP 1336615 beschrieben durchgeführt werden.

Der Cokatalysator, der zusammen mit der oben näher beschriebenen Übergangsmetallverbindung der Formel (I) das erfindungsgemäße, polymerisationsaktive Katalysatorsystem bildet, ist in der Lage, die Übergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen. Der Cokatalysator wird daher auch gelegentlich als aktivierende Verbindung bezeichnet. Häufig stellt die polymerisationsaktive Übergangsmetallspezies eine kationische Spezies dar. In diesem Fall wird der Cokatalysator auch häufig als kationenbildende Verbindung bezeichnet.

Geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Bevorzugt wird ein Aluminoxan als Cokatalysator.

Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV)



wobei

$\text{R}^{10}$  eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und  $m$  für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß  $m$  als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen

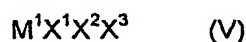
vorliegen.

Weiterhin können anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Übergangsmetallverbindung und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Übergangsmetallverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V)

15



bevorzugt, in denen

$M^1$  ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

20

$X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

25

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V), in der  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

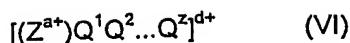
30

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als Cokatalysator bzw. kationenbildende Verbindungen eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

35

Als ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (VI)

40



geeignet, in denen

5 Z ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q<sup>1</sup> bis Q<sup>z</sup> für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>–C<sub>28</sub>–Alkyl, C<sub>6</sub>–C<sub>15</sub>–Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C–Atomen im Aryl– und 1 bis 28 C–Atome im Alkylrest, C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>–Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>–Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>–C<sub>28</sub>–Alkoxy, C<sub>6</sub>–C<sub>15</sub>–Aryloxy, Silyl– oder Mercaptylgruppen stehen,

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

15 z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht, und

d der Differenz a – z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

20 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'–Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

25 Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

35 Ionische Verbindungen mit Brönsted–Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nichtkoordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N–Dimethylanilinium, N,N–Dimethylcyclohexylammonium und N,N–Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

Bevorzugte ionische Verbindungen als Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind vor allem N,N–Di-methylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat, N,N–Dimethyl-

cyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.

- Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion  $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ , oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Oberfläche eines Trägerpartikels gebunden sein.

Weitere geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

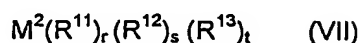
- Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissäuren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die Übergangsmetallverbindung.

- Geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis(pentafluorophenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/06414 offenbart.

- Es können auch Gemische aller zuvor genannten Cokatalysatoren bzw. kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran.

- Vorzugsweise werden sowohl die Übergangsmetallverbindung als auch die Cokatalysatoren bzw. kationenbildenden Verbindungen in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

- Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII),



- in der

$M^2$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

$R^{11}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest ist,

5  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

$r$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

10 und

$s$  und  $t$  ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $r+s+t$  der Wertigkeit von  $M^2$  entspricht,

15 enthalten, wobei die Metallverbindung der Formel (VII) üblicherweise nicht identisch mit dem Co-katalysator bzw. der kationenbildenden Verbindung ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden.

20 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind diejenigen bevorzugt, in denen

$M^2$  Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

$R^{12}$  und  $R^{13}$  für  $C_1-C_{10}$ -Alkyl stehen.

25 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VII) sind *n*-Butyllithium, *n*-Butyl-*n*-octyl-magnesium, *n*-Butyl-*n*-heptyl-magnesium, Tri-*n*-hexyl-aluminium, Tri-*iso*-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

30 Wenn eine Metallverbindung der Formel (VII) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthalten, dass das molare Verhältnis von  $M^2$  aus Formel (VII) zu Übergangsmetall aus der Übergangsmetallverbindung der Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

35 Besonders bevorzugt enthält das erfindungsbemäße Katalysatorsystem zusätzlich einen Träger.

Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einem Träger umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Träger, der Übergangsmetallverbindung und des Cokatalysators beliebig. Die Übergangsmetallverbindung und der Cokatalysator können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert wer-

den. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

5 Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann der Träger ein poröser Feststoff wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin) sein.

10 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B.  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  oder  $B_2O_3$ . Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calci-

15 niertes Hydrotalcit.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000  $m^2/g$ , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500  $\mu m$  auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich

20 von 50 bis 500  $m^2/g$ , einem Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350  $\mu m$ . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400  $m^2/g$ , einem Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 100  $\mu m$ .

25 Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung von 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C

30 calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder  $SiCl_4$ , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

35 Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit  $(NH_4)_2SiF_6$  zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine Übergangsmetallverbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einem Cokatalysator als aktivierende bzw. als kationenbildende Verbindung in Kontakt gebracht, wobei ein lösliches oder unlösliches, bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Übergangsmetallverbindungskatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben.

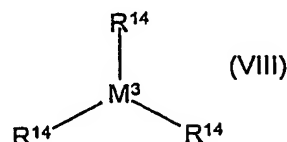
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst den Cokatalysator bzw. die kationenbildende Verbindung auf der Trägerkomponente zu erzeugen und anschließend diesen geträgerten Cokatalysator bzw. diese kationenbildende Verbindung mit der Übergangsmetallverbindung in Kontakt zu bringen.

Als Cokatalysatorsysteme sind daher ebenfalls Kombinationen von Bedeutung, die durch Zusammengabe von folgenden Komponenten erhalten werden:

- |    |                |  |
|----|----------------|--|
| 30 | 1. Komponente: | mindestens eine definierte Bor- oder Aluminiumverbindung,  |
|    | 2. Komponente: | mindestens eine neutrale Verbindung, die mindestens ein acids Wasserstoffatom besitzt,   |
|    | 3. Komponente  | mindestens ein Träger, bevorzugt ein anorganischer oxidischer Träger und optional als 4. Komponente eine Base, bevorzugt eine organische stickstoffhaltige Base, wie zum Beispiel ein Amin, ein Anilinderivat oder |
| 35 |                | ein Stickstoffheterocyclus.  |



Die bei der Herstellung dieser Trägercokatalysatoren eingesetzten Bor- oder Aluminiumverbindung sind bevorzugt solche der Formel (VIII)

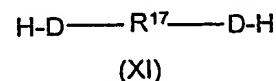
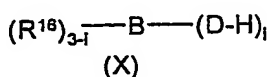
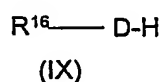


worin

- $\text{R}^{14}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten, oder  $\text{R}^{14}$  ist eine  $\text{OSiR}^{15}_3$ -Gruppe, worin
- $\text{R}^{15}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, bevorzugt Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, und
- $\text{M}^3$  gleich Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium ist.

- Besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (VIII) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Tri-isobutylaluminium zu nennen.

Bei den neutralen Verbindungen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzen und mit Verbindungen der Formel (VIII) reagieren können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI),



worin

- $\text{R}^{16}$  gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, eine borfreie  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, eine  $\text{Si}(\text{R}^{18})_3$ -Gruppe oder eine  $\text{CH}(\text{SiR}^{18}_3)_2$ -Gruppe bedeutet, worin
- $\text{R}^{18}$  eine borfreie  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl ist, und

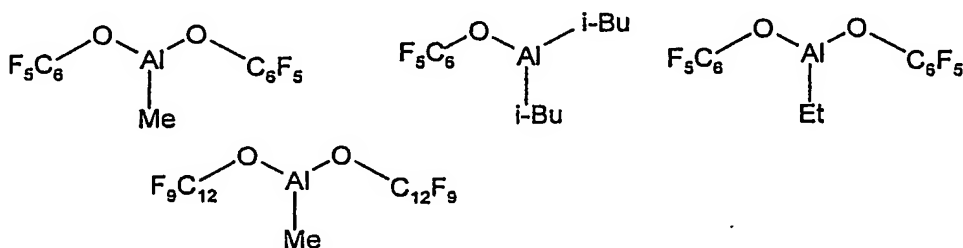
- $R^{17}$  eine zweibindige  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkylen,  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylen,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenarylen,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylen,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkylen,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylen,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylarylen bedeutet,
- D ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder eine  $NR^{19}$ -Gruppe
- 5 ist, worin  $R^{19}$  Wasserstoff oder ein  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl ist, bevorzugt Sauerstoff und
- i 1 oder 2 ist.

Geeignete Verbindungen der Formel (IX) sind Wasser, Alkohole, Phenolderivate, Thiophenolderivate oder Anilinderivate, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl.

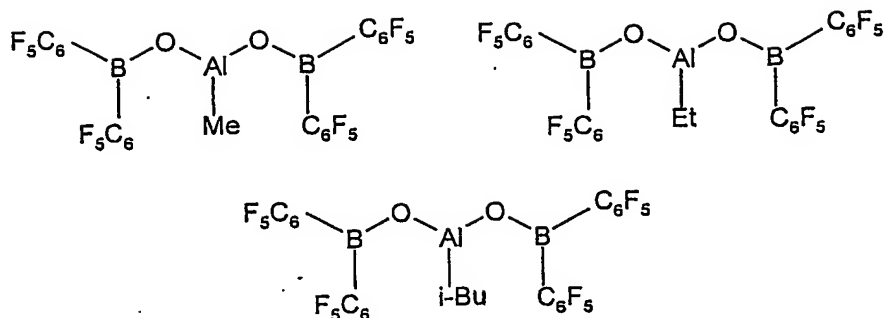
Geeignete Verbindungen der Formel (X) stellen Boronsäuren und Borinsäuren dar, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise  $(C_6F_5)_2BOH$ , zu nennen sind.

Geeignete Verbindungen der Formel (XI) sind Dihydroxyverbindungen, bei denen die zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe bevorzugt halogeniert und insbesondere perfluoriert ist. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (VIII) mit Verbindungen der Formel (IX) oder (XI) sind Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat, wobei beispielsweise Umsetzungsprodukte folgender Art gebildet werden können.



Beispiele für die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (X) sind:



Prinzipiell ist die Zusammengabe der Komponenten beliebig.

Gegebenenfalls werden die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX), (X) oder (XI) und optional der organischen Stickstoffbase zusätzlich noch mit einer Organometallverbindung der Formel (III), (IV), (V) und / oder (VII) kombiniert, um dann mit dem Träger das Trägercokatalysatorsystem zu bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden die 1. Komponente, z. B. Verbindungen der Formel (VIII), und die 2. Komponente, z. B. Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI), sowie ein Träger als 3. Komponente und eine Base als 4. Komponente separat zusammengeben und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt in einem inerten Lösungs- oder Suspensionsmittel stattfindet. Der gebildete Trägercokatalysator kann vom inerten Lösungs- und Suspensionsmittel befreit werden, bevor er mit der Übergangsmetallverbindung der Formel (I) und gegebenenfalls einer Metallverbindung der Formel (VII) zum erfindungsgemäßen Katalysatorsystem umgesetzt wird.

Es ist weiterhin möglich, den erfindungsgemäßen Katalysatorfeststoff zunächst mit  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt linearen  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden.

Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

5 Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme auf Basis der oben näher beschriebenen Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) zeichnen sich dadurch aus, dass die verwendeten Übergangsmetallverbindungen mit den verschiedensten Substitutionsmustern synthetisch gut zugänglich sind.

10 Weitere Gegenstände der Erfindung sind zum einen die Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wie oben beschrieben zur Herstellung von Polyolefinen und zum anderen Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wie oben beschrieben.

15 In der Regel wird das erfindungsgemäße Katalysatorsystem zusammen mit einer weiteren Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems verwendeten Metallverbindungen der Formel (VII) unterscheiden kann, zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Die weitere Metallverbindung wird in der Regel dem Monomer oder dem Suspensionsmittel zugesetzt  
20 und dient zur Reinigung des Monomers von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Es ist auch möglich dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem beim Polymerisationsprozess zusätzlich eine oder mehrere weitere cokatalytische bzw. kationenbildende Verbindungen zuzusetzen.

25 Bei den Olefinen kann es sich um funktionalisierte, olefinische ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril, oder um unpolare olefinische Verbindungen handeln, worunter auch arylsubstituierte  $\alpha$ -Olefine fallen.

30 Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^m-CH=CH-R^n$  polymerisiert, worin  $R^m$  und  $R^n$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, oder  $R^m$  und  $R^n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

35 Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder 4-Methyl-1-penten oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und Styrol-derivate, oder Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder  
40 Methylnorbornen. Bevorzugt sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder 4-Methyl-1-penten.

Besonders bevorzugt wird mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Ethylen homopolymerisiert, oder Ethylen wird zusammen mit weiteren  $\alpha$ -Olefinen, insbesondere mit  $C_3$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen und/oder cyclischen Olefinen wie Norbornen und/oder Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Hexadien, Norbornadien, Ethylen-norbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert oder besonders bevorzugt wird Ethylen mit Propylen und/oder 1-Buten copolymerisiert. Beispiele für solche Copolymere sind Ethylen/Propylen-, Ethylen/1-Buten-, Ethylen/1-Hexen-, Ethylen/1-Octen-Copolymere, Ethylen/Propylen/Ethylen-norbornen- oder Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen im Bereich von  $-60$  bis  $300^\circ\text{C}$  und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis  $200^\circ\text{C}$ , insbesondere von 60 bis  $150^\circ\text{C}$ , außerordentlich bevorzugt von  $70^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$  und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität kann bei der Polymerisation Wasserstoff verwendet werden. Weiterhin können auch übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Zur Polymerisation kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem direkt eingesetzt werden, das heißt es wird pur in das Polymerisationssystem eingeführt, oder es wird zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt.

Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zur Herstellung von Ethylen-Homo- und Copolymeren.

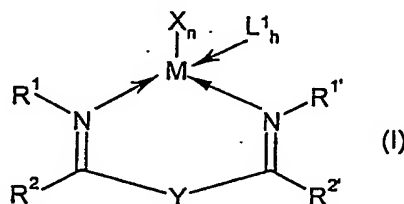
Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch gemeinsam mit einem oder mehreren anderen, an sich bekannten Polymerisationskatalysatoren verwendet werden. So können sie beispielsweise zusammen mit

- Ziegler-Natta-Katalysatoren,
- geträgerten Metallocenkatalysatoren der Übergangsmetalle der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems der Elemente,
- Katalysatoren der späten Übergangsmetalle (WO 96/23010),

- Fe- oder Co-Komplexen mit Pyridyldiiminliganden, wie sie in WO 98/27124 offenbart werden,
- oder auch Chromoxidkatalysatoren nach Phillips eingesetzt werden.

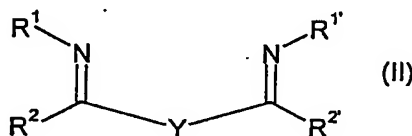
5 Dabei ist es einerseits möglich, verschiedene Katalysatoren miteinander zu mischen und gemeinsam zu dosieren oder cogeträgerte Komplexe auf einem gemeinsamen Träger zu verwenden oder auch verschiedene Katalysatoren getrennt an derselben oder an verschiedenen Stellen in das Polymerisationsgefäß zu dosieren.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Übergangsmetallverbindungen der Formel (I)



20 worin die Variablen die oben beschriebene Bedeutung haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Ligandsystems der Formel (II)



30 zur Herstellung einer Übergangsmetallverbindung, bevorzugt zur Herstellung einer Übergangsmetallverbindung des Nickels oder Palladiums, insbesondere des Nickels, worin die Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

35 Somit ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Übergangsmetallverbindung enthalten die Umsetzung eines Ligandsystems der Formel (II) mit einer Übergangsmetallverbindung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Üblicherweise wird das neutrale Diiminligandsystem in einem geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittel mit einer geeigneten Übergangsmetallverbindung, bevorzugt einem Übergangsmetallhalogenid wie beispielsweise Nickel(II)bromid umgesetzt.

40 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Ligandsystem der Formel (II) dadurch gekennzeichnet, dass die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^{1'}$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^{2'}$  die Bedeutung wie in Formel (I) haben und Y

gleich  $-N(R^3)-N(R^4)-$  oder  $-O-N(R^5)-$  ist, wobei  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die Bedeutung wie unter Formel (I) angegeben haben.

Das Substitutionsmuster der Diimidliganden der Formel (II) ist entscheidend für die Polymerisations-  
eigenschaften der diese Diimidliganden enthaltenden Übergangsmetallverbindungen des gleichen Übergangsmetallions M.

Eine Möglichkeit der Ligandherstellung, nämlich die Umsetzung eines Imidchlorids mit einem geeigneten Verbrückungsreagenz, ist bekannt und beispielsweise in J. Org. Chem., Vol. 36, No. 8, 1971, Seite 1155-1158 beschrieben.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

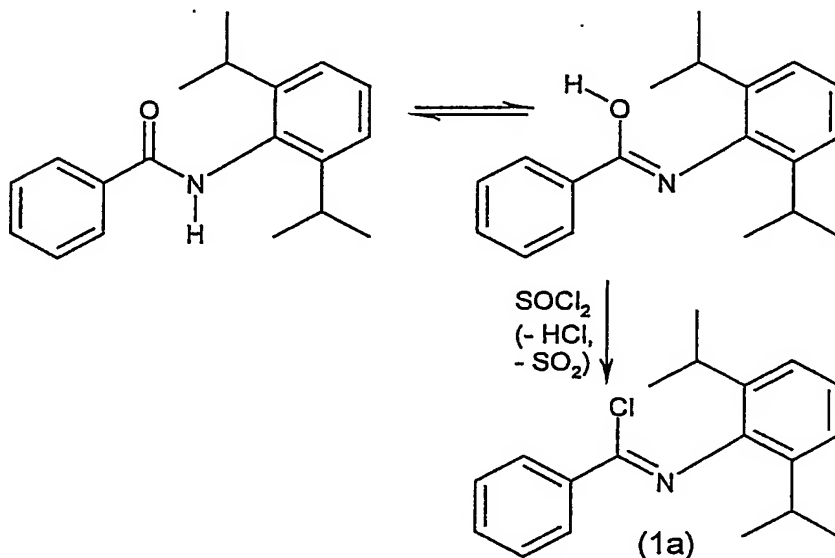
#### Beispiele

##### Allgemeine Vorbemerkungen:

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken hergestellt. Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Die Polymerviskosität wurde nach ISO 1628-3 bestimmt.

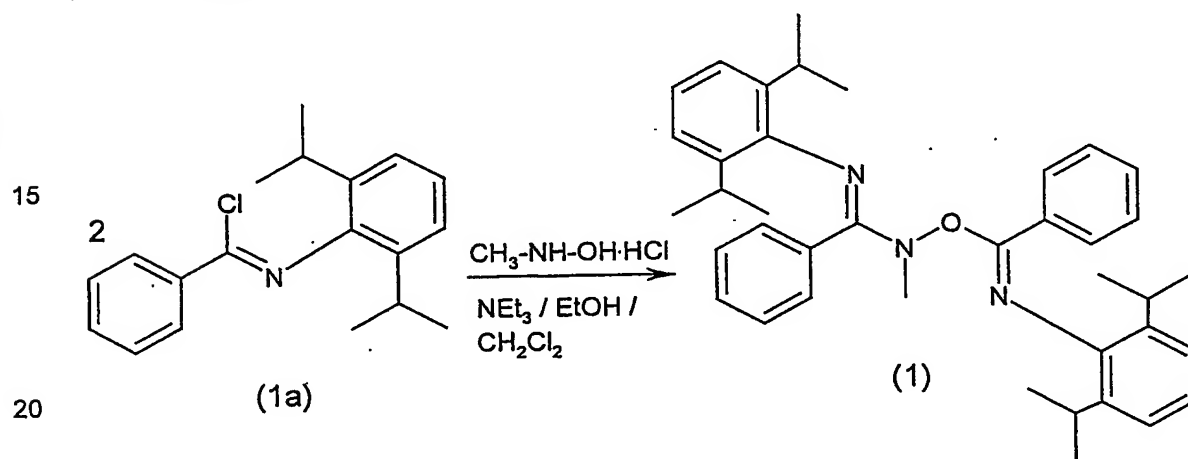
##### Darstellung der Liganden

- 1) Darstellung von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]phenylmethoxy]-*N'*-methylbenzamidin (1).
- a) Darstellung des Imidchlorids *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-benzimidchlorid (1a)



1,9 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)benzamid (6,7 mmol) wurden in einem trockenen und mit Argon gespülten Schlenkrohr vorgelegt. Nach Zugabe von 10 ml Thionylchlorid wurde die Reaktionslösung 60 min unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde am Hochvakuum abgezogen, und das zurückbleibende gelbe Öl (Verbindung 1a) wurde in 20 ml Methylenchlorid (absolut) gelöst.

b) Darstellung N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-[[2,6-diisopropylphenyl]imino]phenylmethoxy]-N'-methylbenzamidin (1)



In ein ausgeheiztes, mit Argon gespültes Schlenkrohr wurde das N-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid (0,28 g, 3,35 mmol) vorgelegt und in absolutem Ethanol (50 ml) gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Triethylamin (72 mmol) wurde die entstehende Suspension auf -40 °C gekühlt. Per Tropftrichter wurde das unter a) hergestellte und in Methylenchlorid gelöste Imidchlorid (1a) bei -40 °C innerhalb von 30 min der Lösung b) langsam zugegeben. Nach Anwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung (gelbe Suspension) 1 h lang gerührt. Anschließende Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (Diethylether) zeigte kompletten Umsatz - eine apolare, mit der Laufmittelfront wandernde Komponente und einen polaren Startfleck. Die Reaktionslösung wurde auf Wasser (ca. 100 ml) gegossen, das Produkt mit je 50 ml Ether 3 mal extrahiert. Die organische Phase wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert. Nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der entstehende semikristalline Festkörper in geringen Mengen Methylenchlorid gelöst und über Kieselgel bettfiltriert. Die apolare, in Ether sehr gut lösliche Komponente wurde dadurch vollkommen von der polaren Komponente abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation wurden 1,6 g (1) als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,14 – 1,21 (24H, m, 4 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,10, 3,42 (4H, sept, 4 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,46 (2H, pseudo-d, Phenyl), 6,91 – 7,90 (16H, m, Phenyl)



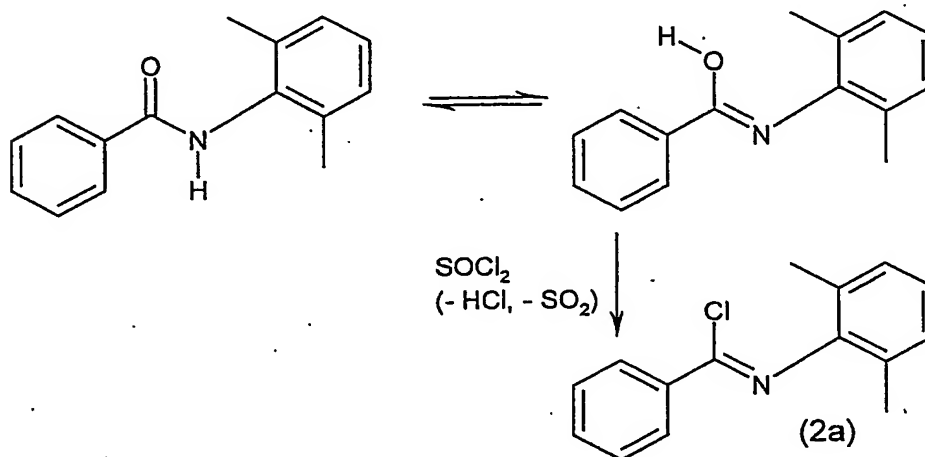
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 22,0, 23,7, 24,0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28,9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39,7 ( $\text{N-CH}_3$ ), 122,9, 123,7, 127,1, 127,8, 127,9, 128,5, 128,8, 129,0, 129,3, 130,4 (C-Phenyl), 131,8, 133,1, 142,1, 143,5, 146,4 (C-Phenyl, quartäre C), 154,5, 160,4 ( $\text{C=N}$ )

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970 (m), 2931 (m), 2869 (m), 1683 (vs), 1630 (vs), 1602 (m), 1590 (m), 1578 (m), 1492 (m), 1459 (m), 1436 (m), 1407 (w), 1383 (m), 1362 (w), 1328 (m), 1287 (w), 1264 (m), 1233 (m), 1185 (w), 1108 (m), 1063 (s), 1038 (m), 1030 (m), 1013 (vs), 922 (w), 803 (m), 766 (s), 726 (m)

MS (FAB):  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 574,4 \text{ m/z}$

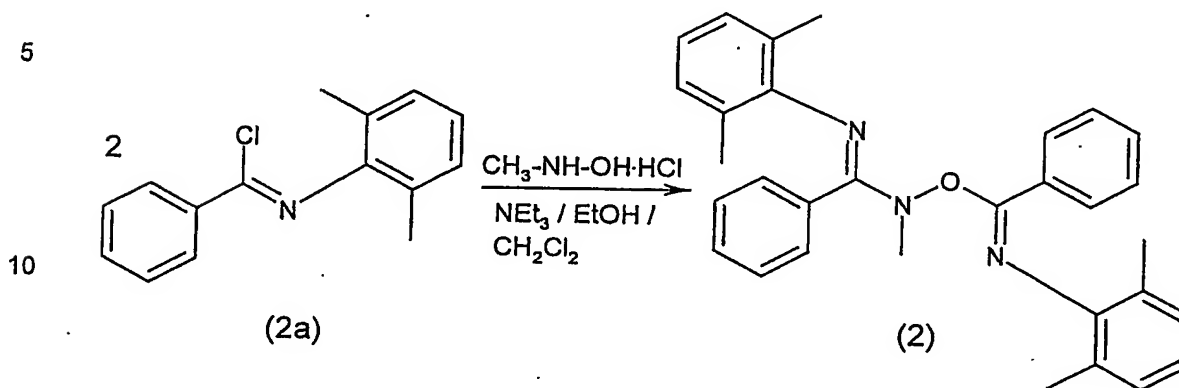
2) Darstellung von N-(2,6-Dimethylphenyl)-N'-methyl-N'[[[(2,6-dimethylphenyl)imino]-phenylmethoxy]benzamidin (2).

a) Darstellung des Imidchlorids N-(2,6-Dimethylphenyl)-benzimidchlorid (2a)



2,3 g N-(2,6-Dimethylphenyl)benzamid (10,2 mmol) wurden in einem trockenen und mit Argon gespülten Schlenkrohr vorgelegt. Nach Zugabe von 10 ml Thionylchlorid wurde die Reaktionslösung 60 min unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  wurde am Hochvakuum abgezogen, und das zurückbleibende gelbe Öl (Verbindung 2a) wurde in 20 ml Methylenchlorid (absolut) gelöst.

- b) Darstellung von N-(2,6-Dimethylphenyl)-N'-methyl-N'[[[(2,6-dimethylphenyl)imino]-phenylmethoxy]benzamidin (2)



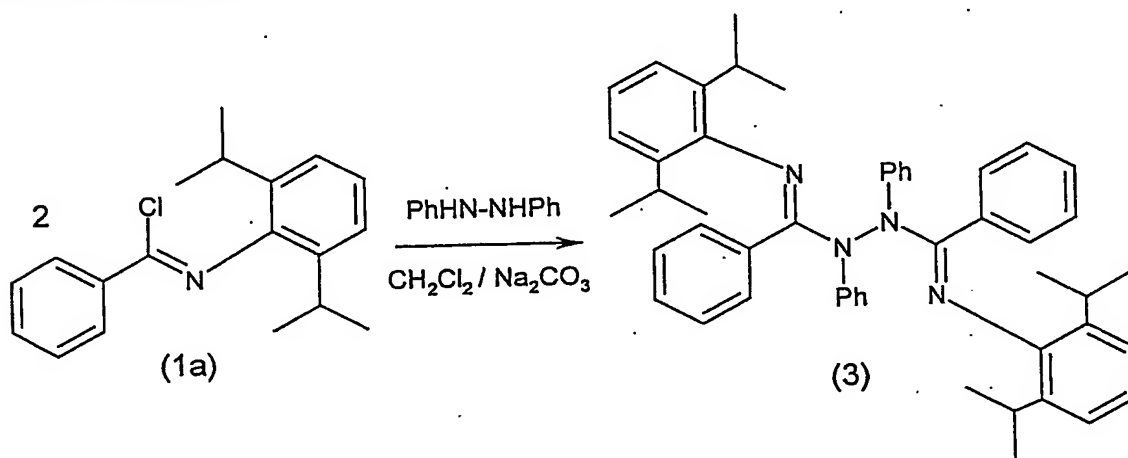
- 15 In ein ausgeheiztes, mit Argon gespültes Schlenkrohr wurde das N-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid (0,43 g, 5,1 mmol) vorgelegt und in absolutem Ethanol (40 ml) gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Triethylamin (72 mmol) wurde die entstehende Suspension auf - 40 °C gekühlt. Per Tropftrichter wurde das unter a) hergestellte und in Methylenchlorid gelöste Imidchlorid (2a) bei - 40 °C innerhalb von 30 min der Lösung b) langsam zugegeben. Nach Anwärmen auf
- 20 Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung (gelbe Suspension) 1 h lang gerührt. Anschließende Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (Diethylether) zeigte kompletten Umsatz - eine apolare, mit der Laufmittelfront wandernde Komponente (2) und einen polaren Startfleck (Nebenprodukt).
- 25 Die Reaktionslösung wurde auf Wasser (ca. 100 ml) gegossen, das Produkt mit je 50 ml Ether 3 mal extrahiert. Nach Neutralisieren der Wasserphase wurde diese nochmals mit Ether (2 mal 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert. Nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der entstehende semikristalline Festkörper in geringen Mengen Methylenchlorid gelöst und über Kieselgel bettfiltriert. Die apolare, in Ether sehr gut lösliche Komponente (2) wurde dadurch vollkommen von der
- 30 polaren Komponente befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation wurden 2,2 g (2) als gelber Feststoff erhalten.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,95, 2,20 (12H, 2 x s, 4 x CH<sub>3</sub>), 3,61 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 6,52 (2H, pseudo-d, Phenyl), 6,67 – 6,96 (7H, m, Phenyl), 7,05 – 7,22 (5H, m, Phenyl), 7,41 (2H, pseudo-d, Phenyl)
- 35 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 18,5, 18,8 (CH<sub>3</sub>), 39,4 (N-CH<sub>3</sub>), 122,3, 122,9, 127,0, 127,1, 127,6, 127,8, 127,9, 128,2, 128,7, 129,4, 129,5, 130,0, 130,5 (C-Phenyl), 131,7, 133,6, 135,5 (quartäre C, Phenyl), 144,6, 146,1 (C=N-C, quartäre C, Phenyl), 154,7, 161,5 (C=N, quartäres C)
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2919 (w), 1688 (vs), 1644 (vs), 1592 (m), 1580 (w), 1493 (w), 1466 (m), 1447 (m), 1405 (w), 1326 (s), 1293 (w), 1262 (m), 1246 (m), 1229 (m), 1216 (m), 1183 (w), 1104 (w), 1079 (s), 1069 (s), 1027 (m), 1013 (m), 922 (w), 787 (m), 768 (vs), 756 (m), 741 (m), 697 (vs), 675 (m)
- 40

MS:  $M^+ = 461,3$  m/z

3) Darstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-[[[(2,6-diisopropylphenyl)imino]benzyl]-phenylamino]benzamidin (3).

a) Darstellung des Imidchlorids N-(2,6-Diisopropylphenyl)-benzimidchlorid (1a) (1a) wurde analog wie in Beispiel 1 a) beschrieben aus 2,03 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)benzamid (7.2 mmol) und Thionylchlorid hergestellt.

b) Darstellung N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-[[[(2,6-diisopropylphenyl)imino]benzyl]-phenylamino]benzamidin (3)



In einem ausgeheizten, mit Argon gespülten Schlenkrohr wurde das symmetrisch substituierte N, N'-Diphenylhydrazin (0,70 g, 3,8 mmol) vorgelegt und in 20 ml Methylenchlorid (abs.) suspendiert. 1,87 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (18 mmol) wurden zugegeben. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf - 70 °C wurde das in Methylenchlorid gelöste Imidchlorid aus Versuch 3 a) per Tropftrichter innerhalb von 30 min langsam zugegeben. Nach Entfernung des Kältebades wurde 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Überprüfung des Reaktionsverlaufes mittels DC (Ether/Hexan = 1/3) zeigte kompletten Reaktionsumsatz. Die Reaktionslösung wurde auf Wasser (ca. 100 ml) gegossen, das Produkt mit je 50 ml Diethylether 3 x extrahiert. Zur besseren Phasentrennung wurden 50 ml gesättigter Kochsalz-Lösung zugesetzt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert. Nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das entstehende zähflüssige Öl im Hochvakuum getrocknet und wurde anschließend aus einem Essigester/Hexan Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. (3) wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0,9 g erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,00 (12H, d, 2 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,6$  Hz), 1,25 (12H, d, 2 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,6$  Hz), 3,13 (4H, sept, 4 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6,92 (4H, d, Phenyl), 7,04 (8H, pseudo-t, Phenyl), 7,13 – 7,36 (14H, m, Phenyl)

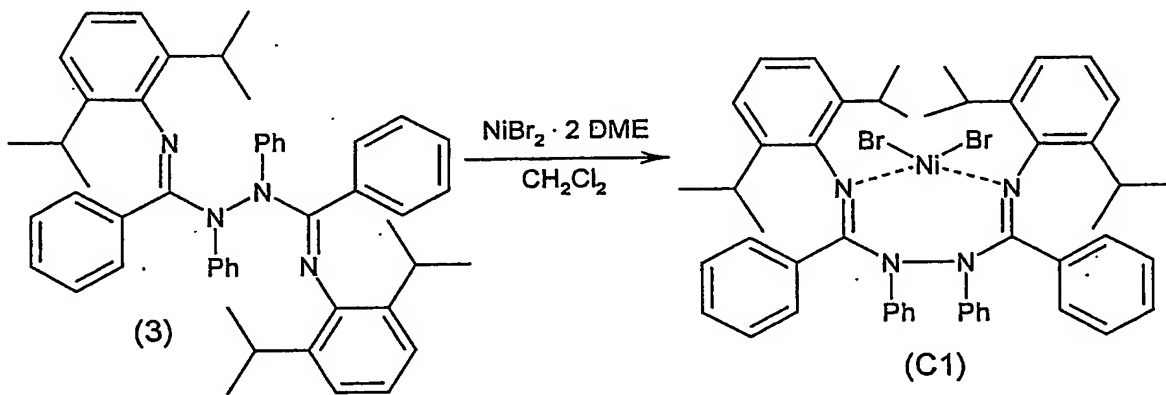
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 21,7, 25,5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28,9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 123,8, 124,5, 124,6, 124,9, 127,5, 128,6, 128,8, 129,1, 129,3, 129,5, 129,7 (C-Phenyl), 132,6 (quartäres C, Phenyl), 135,3 (N=C-C, quartäres C, Phenyl), 137,9 (N-C, quartäres C, Phenyl), 145,3 (C=N-C, quartäres C, Phenyl), 164,9 (C=N, quartäres C)

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2964 (m), 2929 (m), 2869 (m), 1627 (vs), 1607 (s), 1589 (m), 1574 (s), 1497 (m), 1463 (m), 1443 (w), 1356 (w), 1328 (m), 1104 (w), 1057 (w), 1007 (w), 822 (w), 805 (w), 789 (w), 778 (w), 762 (w), 700 (m)

MS (FAB):  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 711,5$  m/z

### Komplexsynthese

C1 Darstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-[[[(2,6-diisopropylphenyl)imino]benzyl]-phenylamino]benzamidinnickel(II)dibromid (C1).



Der neutrale Di(imino)-[N,N]-Ligand (3) (0,26 g, 0,37 mmol) wurde in einem trockenen und mit Argon gespülten Schlenkrohr vorgelegt, in 20 ml Methylenchlorid (absolut) gelöst und nach Zugabe des durch Dimethoxyethan stabilisierten Übergangsmetallhalogenids ( $\text{NiBr}_2 \times 2 \text{DME}$ , 0,17 g, 0,40 mmol, 1,1 meq) bei Raumtemperatur über Nacht gerührt (sofortige Komplexbildung mit Farbwechsel: gelb  $\rightarrow$  grün).

Die Lösung wurde im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt und 0,3 g eines pulverigen, hellgrüner Komplexes (C1) wurden isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1,07 (12H, d, 2 x  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ,  $J = 6,9$  Hz), 1,31 (12H, d, 2 x  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ,  $J = 6,6$  Hz), 3,14 (4H, sept, 4 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6,97 (5H, d, Phenyl), 7,09 (8H, d, Phenyl), 7,18 – 7,30 (7H, m, Phenyl), 7,34 – 7,39 (6H, m, Phenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 21,8, 26,7 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 29,5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 124,2, 125,1, 125,3, 125,4, 127,5, 127,9, 128,1, 129,1, 129,2, 129,7, 129,8 (C-Phenyl), 130,2, 133,1, 135,5, 138,4 (quartäre C, Phenyl), 145,9 ( $\text{C}=\underline{\text{N}}\text{C}$ , quartäres C, Phenyl), 165,5 ( $\text{C}=\text{N}$ )

### Polymerisationsexperimente

10

#### Beispiel P1

In einen inertisierten 1-l-Stahlautoklaven wurden 1,8 mg des Komplexes (C1) aus Beispiel C1, 2 ml 30 Gew.-%ige MAO-Lösung in Toluol (kommerziell erhältlich von Fa. Witco) und 400 ml Toluol gegeben. Bei 70°C wurde Ethylen bis zu einem Druck von 40 bar aufgepresst. Dieser Druck wurde durch Nachdosieren von Ethylen über die Polymerisationsdauer von 90 min konstant gehalten. Die Reaktion wurde durch Entspannen abgebrochen und das Polymer durch Filtration, anschließendes Waschen mit Methanol und Trocknen im Vakuum isoliert. Es wurden 1,7 g Polymer erhalten, das eine Viskosität von 2,5 dL/g aufwies.

20

25

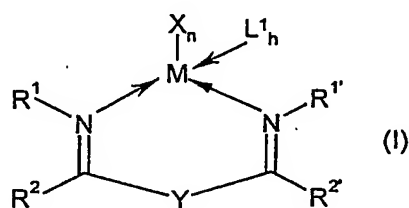
30

35

40

## Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten von Olefinen erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Übergangsmetallverbindung und mindestens eines Cokatalysators, der in der Lage ist, die Übergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen, wobei die Übergangsmetallverbindung durch eine Formel (I) charakterisiert ist,



worin

M ein Element der 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand ist, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können,

n 1, 2, 3 oder 4 ist,

L<sup>1</sup> ein organischer oder anorganischer Neutralligand ist,

h ist eine ganze Zahl von 0 bis 4,

R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> gleich oder verschieden sein können und ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylrest oder C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S oder P sind,

und

Y für eine zweibindige Gruppe zwischen den beiden  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen steht, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Elemente umfassend die zweigliedrigen Brücken  $-N(R^3)-N(R^4)-$  und  $-O-N(R^5)-$  und die eingliedrigen Brücken  $-O-$ ,  $-N(R^6)-$ ,  $-N(OR^7)-$  und  $-N(NR^8R^9)-$ ,  
5 worin  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen, wobei zwei benachbarte Reste auch für eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen können, die zusammen mit dem sie verbindenden Atom oder den sie verbindenden Atomen ein heterocyclisches Ringsystem bilden können.  
10

2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindung durch eine Formel (I) charakterisiert ist,  
15

worin

M Ni oder Pd ist,  
20

X Halogen ist,

n 2 ist,

h 0 ist,  
25

$R^1$  und  $R^{1'}$  gleich sind und ein substituierter oder unsubstituierter  $C_6$ - $C_{40}$ -Arylrest oder ein stickstoffhaltiger heteroaromatischer Rest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sind,  
30

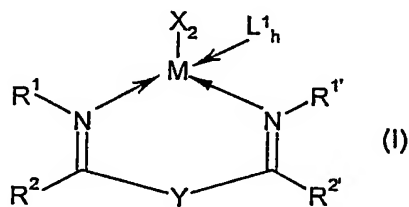
und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

3. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass der Cokatalysator ein Aluminoxan ist.  
35

4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 welches zusätzlich einen Träger enthält.

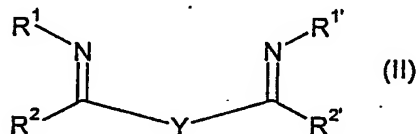
5. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Polyolefinen.
6. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
7. Übergangsmetallverbindung der Formeln (I)



worin

die Variablen die in Anspruch 1 oder 2 genannten Bedeutungen haben.

8. Verwendung eines Ligandsystems der Formel (II)



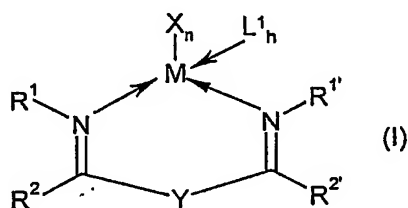
zur Herstellung einer Übergangsmetallverbindung,  
worin die Variablen die in Anspruch 1 oder 2 genannten Bedeutungen haben.

9. Ligandsystem der Formel (II) gemäß Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, dass die Variablen  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^2$  und  $R^{2'}$  die in Anspruch 1 oder 2 genannten Bedeutungen haben und Y gleich  $-N(R^3)-N(R^4)-$  oder  $-O-N(R^5)-$  ist, wobei  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die in Anspruch 1 oder 2 genannten Bedeutungen haben.
10. Verfahren zur Herstellung einer Übergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Ligandsystems gemäß Anspruch 8 mit einer Übergangsmetallverbindung.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten von Olefinen erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Übergangsmetallverbindung und mindestens eines Cokatalysators, der in der Lage ist, die Übergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen, wobei die Übergangsmetallverbindung durch eine Formel (I) charakterisiert ist,



worin

M ein Element der 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer anionischer einbindiger Ligand ist, wobei zwei Reste X auch miteinander zu einem zweibindigen Rest verknüpft sein können,

n 1, 2, 3 oder 4 ist,

L<sup>1</sup> ein organischer oder anorganischer Neutralligand ist,

h ist eine ganze Zahl von 0 bis 4,

R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> gleich oder verschieden sein können und ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylrest oder C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S oder P sind,

und

Y für eine zweibindige Gruppe zwischen den beiden sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen steht, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Elemente umfassend die zwei-

gliedrigen Brücken  $-N(R^3)-N(R^4)-$  und  $-O-N(R^5)-$  und die eingliedrigen Brücken  $-O-$ ,  $-N(R^6)-$ ,  $-N(OR^7)-$  und  $-N(NR^8R^9)-$ ,

worin

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen, wobei zwei benachbarte Reste auch für eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen können, die zusammen mit dem sie verbindenden Atom oder den sie verbindenden Atomen ein heterocyclisches Ringsystem bilden können,

- 10 die Verwendung solcher Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyolefinen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, die Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) selbst, die Verwendung von Diiminligandsystemen zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen, sowie die Herstellung von Übergangsmetallverbindungen und
- 15 spezielle Diiminligandsysteme selbst.

20

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**